

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

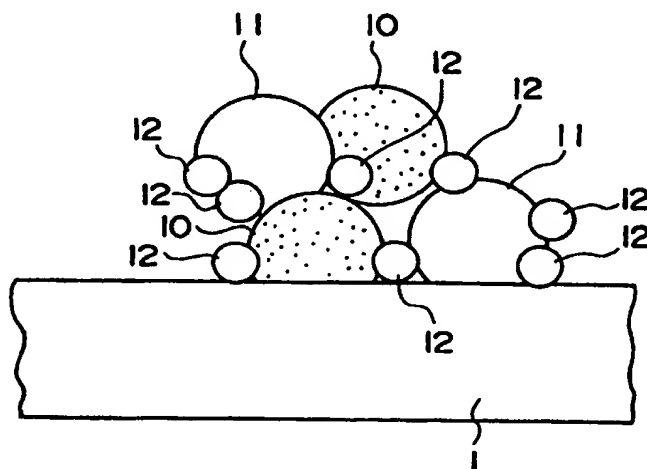
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(51) 国際特許分類6 H01M 4/88, 4/86	A1	(11) 国際公開番号 WO98/28808 (43) 国際公開日 1998年7月2日(02.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02656 (22) 国際出願日 1997年7月30日(30.07.97) (30) 優先権データ 特願平8/340870 1996年12月20日(20.12.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東京瓦斯株式会社(TOKYO GAS CO., LTD.)(JP/JP) 〒105 東京都港区海岸一丁目5番20号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 菱沼祐一(HISHINUMA, Masakazu)(JP/JP) 〒236 神奈川県横浜市金沢区釜利谷東6-36-1 Kanagawa, (JP) 松崎良雄(MATSUZAKI, Yoshio)(JP/JP) 〒116 東京都荒川区南千住3-28-70-901 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴木弘男(SUZUKI, Hiroh) 〒108 東京都港区三田3丁目4番3号 三田第一長岡ビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: FUEL ELECTRODE OF SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL AND PROCESS FOR THE PREPARATION OF THE SAME

(54)発明の名称 固体電解質型燃料電池の燃料極及びその製造方法



(57) Abstract

A fuel electrode of solid electrolyte type fuel cells which is made of a cermet composed of yttria-stabilized zirconia containing a transition metal dissolved therein and nickel (Ni) or a cermet composed of yttria-stabilized zirconia containing a transition metal dissolved therein, Ni and cerium oxide containing a divalent or trivalent metal dissolved therein can be prepared by adding a solution of an organoyttrium compound and a solution of an organic transition-metal compound to a solution of an organozirconium compound to prepare a mixed solution of organometallic compounds containing zirconium, yttrium and transition metal as the metal components, adding NiO powder or a powder mixture of NiO powder with cerium oxide powder containing a divalent or trivalent metal oxide dissolved therein to the above mixed solution to prepare a slurry, and subjecting this slurry to hydrolysis, polycondensation, pyrolysis, annealing and reduction successively. This fuel electrode can be formed on a solid electrolyte layer by screen process printing.

ジルコニウム (Zr) の金属有機化合物溶液にイットリウム (Y) の金属有機化合物溶液と遷移金属の金属有機化合物溶液とを加えて Zr-Y-遷移金属の有機化合物混合溶液を作り、該有機化合物混合溶液に NiO 粉末または NiO 粉末と 2 価または 3 価の金属の酸化物を固溶した酸化セリウム粉末との混合粉を混入してスラリーとし、このスラリーに加水分解、縮重合、熱分解、アニール、還元処理を順次施すことによって、遷移金属を固溶したイットリア安定化ジルコニアとニッケル (Ni) とのサーメット、または遷移金属を固溶したイットリア安定化ジルコニアとニッケル (Ni) と 2 価または 3 価の金属を固溶した酸化セリウムとのサーメットからなる固体電解質型燃料電池の燃料極が得られ、該燃料極はスクリーン印刷法により固体電解質層上に形成される。

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載された PCT 加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FR	フランス	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	MC	モナコ	SD	スーダン
AU	オーストラリア	EE	エストニア	MD	モルドバ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GA	ガボン	MK	マケドニア共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BB	バルバドス	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BE	ベルギー	GU	グアム	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BG	ブルガリア	HN	ホンジュラス	MR	モーリタニア	US	米国
BJ	ベナン	ID	インドネシア	MW	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ベトナム
BY	ベラルーシ	IT	イタリア	NE	ニジェール	WU	ウイグル
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CG	コンゴ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボワール	KG	キルギス	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CN	中国	LC	セントルシア	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア		
CY	キプロス	LR	リベリア	SE	スウェーデン		
CZ	チェコ	LS	レソト	SG	シンガポール		
DE	ドイツ			SK	スロバキア		
DK	デンマーク			SL	シエラ・レオネ		
EE	エストニア						
ES	スペイン						

明 細 書

固体電解質型燃料電池の燃料極及びその製造方法

技術分野：

本発明は固体電解質型燃料電池の燃料極及びその製造方法に関する。

背景技術：

最近、省資源の観点からだけではなく環境に対する影響の観点からもエネルギー源として燃料電池が注目されている。固体電解質型燃料電池（SOFC）は、各々固体電解質層の片面に燃料極を、一方、その反対面に空気極を配置し、互いに電氣的に接続された複数個の単電池（単セル）と、各単電池に燃料と酸化剤ガスとを分配するように隣接する単電池間にそれぞれ積層されるセパレータとから構成されていて、燃料電池の中でも動作温度が700～1000℃と高いことから発電効率が高く、構成材料がすべて固体であるため取扱いが容易であるなどの利点があるため、実用化が進んでいる。

従来一般の固体電解質型燃料電池の回路構成を、単セルの断面図と共に図1に概略的に示す。図1において、中心となる固体電解質層1の片面（図1において固体電解質層1の上側）に燃料極2が形成され、反対側の面に空気極3が形成されており、それぞれ固体電解質層1との界面4および5を有している。固体電解質層1には主として8YSZ（YSZとはイットリアをドープした安定化ジルコニア）または3YSZが用いられている。燃料極2と空気極3は負荷6を介して外部回路で接続されている。燃料極2側に水素（ H_2 ）、メタン（ CH_4 ）などの燃料ガスを供給し、空気極3側に空気、酸素（ O_2 ）などの酸化剤を供給すると、両極間に起電力が発生し、外部回路に接続された負荷6に電流が流れる。この種の固体電解質燃料電池においては、電極の材料組成および構造が電池性能に

大きな影響を与えることが知られており、特に燃料極 2 の影響が大きい。燃料極 2 には一般的に金属と酸化物とのサーメットが用いられている。

燃料極 2 には通常 Ni 粒子と YSZ 粒子との混合体、すなわち Ni-YSZ サーマットが知られている。

固体電解質燃料電池の電極反応は気相との反応を伴うため、図 2 に示されるように、従来の燃料極 2 の電極反応の場合は電解質とサーメット中の Ni 粒子と気相とが共存する三相線近傍に限定されるため、三相線近傍に電流が絞り込まれ、局部的に電流密度が上がる。また、従来の燃料極 2 においては、サーメット中に Ni 粒子が均一に分散しておらず、かつ、Ni 粒子の表面に電解質の膜または他の微粒子の存在も少ないので、Ni 粒子の凝集が阻止され難くなっている。

その結果、従来の燃料極を有する固体電解質型燃料電池には、(1) 燃料極の電極反応がサーメット中の Ni 粒子と気相とが共存する三相線近傍に限定されるため、過電圧が大きいこと、(2) Ni 粒子の凝集がそのまま燃料電池の劣化につながることで、等の欠点があった。

発明の開示：

本発明は、上記従来の燃料極における問題点を解消するためになされたものであって、その目的とするところは、サーメット中の金属酸化物粒子に電子導電性を付与することによって、電極反応の場を大幅に増大させると共に、Ni 粒子の凝集を極力抑え、セルの発電性能を向上させることができる固体電解質型燃料電池の燃料極及びその製造方法を提供することにある。

上記目的を達成するために、本発明の第 1 の基本態様によれば、各々の単電池が固体電解質層と、該固体電解質層の片面に設けられた燃料極と、その反対面に設けられた空気極とから成り、互いに隣接する単電池同士が電氣的に接続された

複数個の単電池と、各々の単電池の燃料極には燃料ガスを、また空気極には酸化剤ガスをそれぞれ分配するための複数個のセバレータとを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法であって、ジルコニウム（Zr）の金属有機化合物溶液にイットリウム（Y）の金属有機化合物溶液と遷移金属の金属有機化合物溶液とを加えてZr-Y-遷移金属の有機化合物混合溶液を作る工程と、該有機化合物混合溶液にNiO粉末を混合してスラリーとする工程と、このスラリーに加水分解、縮重合、熱分解、アニール、還元処理を順次施すことにより前記遷移金属が固溶し、燃料極作動雰囲気中で電子導電性を有するイットリア安定化ジルコニア（YSZ、すなわち $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ）とNiとから成るサーメットを得る工程とを含むことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法が提供される。

また、本発明の第2の基本態様によれば、各々の単電池が固体電解質層と、該固体電解質層の片面に設けられた燃料極と、その反対面に設けられた空気極とから成り、互いに隣接する単電池同士が電氣的に接続された複数個の単電池と、各々の単電池の燃料極には燃料ガスを、また空気極には酸化剤ガスをそれぞれ分配するための複数個のセバレータとを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法であって、ジルコニウム（Zr）の金属有機化合物溶液にイットリウム（Y）の金属有機化合物溶液と遷移金属の金属有機化合物溶液とを加えてZr-Y-遷移金属の有機化合物混合溶液を作る工程と、該有機化合物混合溶液にNiO粉末と2価または3価の金属の酸化物を固溶した酸化セリウム粉末を混合してスラリーとする工程と、このスラリーに加水分解、縮重合、熱分解、アニール、還元処理を順次施すことにより、遷移金属を固溶したイットリア安定化ジルコニア（YSZ）と、ニッケル（Ni）と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムとからなるサーメットを得る工程とを含むことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法が提供される。

上記第1及び第2の基本態様に記載の遷移金属は、セリウム (Ce)、チタン (Ti) 及びプラセオジウム (Pr) からなるグループの中から選択される1つである。

上記第1及び第2の基本態様に記載の金属有機化合物は、金属オクチル酸塩、金属ナフテン酸塩、金属ステアリン酸塩等の金属脂肪酸塩及び金属アセチルアセトネート錯体からなるグループのなかから選択される1つである。

上記第1及び第2の基本態様に記載の前記燃料極は、スクリーン印刷法により固体電解質上に形成される。

上記第1及び第2の基本態様に記載の遷移金属を固溶したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 中の遷移金属の濃度は、1 mol %から30 mol %の範囲である。

上記第2の基本態様に記載の2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムの体積分率は1%から70%の範囲にある。

上記第1及び第2の基本態様に記載の燃料極中のNi濃度は、体積分率で20%から95%の範囲である。

上記第1及び第2の基本態様に記載の遷移金属を固溶したイットリア安定化ジルコニアのサーメット中の濃度は、体積分率で1%から50%の範囲にある。

上記第2の基本態様に記載の2価または3価の金属元素の酸化物は、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、Sm₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Sc₂O₃、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Eu₂O₃、Yb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃ のうちの一つ又は複数の組み合わせである。

上記第2の基本態様に記載のサーメットは、Ni粒子表面と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子表面とを、遷移金属を固溶したYSZが薄膜状または微粒子状に覆っている構造を有する。

上記第1及び第2の基本態様の加水分解は空気中の水分を利用して行われる。

上記第2の基本態様に記載のサーメットの原料として、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粉体と、Ni粉体と、Ce、Y、Zrの金属オクチル酸塩溶液とを用い、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子とNi粒子との間に微細な遷移金属を固溶したYSZ微粒子を均一に分散させる構造にしている。その際、サーメット中のNi粒子の平均粒径を1 μ m以上、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子の平均粒径を1 μ m以上、遷移金属を固溶したYSZ粒子の平均粒径を1 μ m以下にしている。

本発明の第3の基本態様によれば、遷移金属を固溶し、燃料極作動雰囲気において電子導電性を有するイットリア安定化ジルコニア(YSZ)とニッケル(Ni)とのサーメットから成ることを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極が提供される。

上記第3の基本態様に記載のサーメットは、Ni粒子と遷移金属を固溶したYSZ粒子とを均一に分散させた構造を有する。

本発明の第4の基本態様によれば、遷移金属を固溶し、燃料極作動雰囲気において電子導電性を有するイットリア安定化ジルコニア(YSZ)と、ニッケル(Ni)と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムのサーメットから成ることを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極が提供される。

上記第4の基本態様に記載のサーメットは、その内部にそれぞれ均一に分散されたNi粒子表面と2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子表面とが、遷移金属を固溶したYSZ薄膜または微粒子によって覆われている構造を有する。

上記第4の基本態様に記載のサーメットは、その原料に2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粉体と、Ni粉体と、Ce、Y、Zrの金属オクチル酸塩溶液とを用い、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子とNi粒子との間に遷移金属を固溶したYSZ微粒子を均一に分散させた構造を有する。ま

た該サーメットにおいて、Ni粒子の平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以上、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子の平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以上、遷移金属を固溶したYSZ粒子の平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下としている。

上記の各態様から明らかなように、本発明の主たる特徴は、

- (a) 燃料極に用いられる遷移金属が、燃料極のYSZに電子導電性をもたらし易いセリウム(Ce)、チタン(Ti)またはプラセオジウム(Pr)であること、
- (b) 燃料極に用いられる金属有機化合物が、金属有機化合物の中でも比較的安定である金属オクチル酸塩、金属ナフテン酸塩、金属ステアリン酸塩等の金属脂肪酸塩または金属アセチルアセトネート錯体であること、
- (c) 前記燃料極がスクリーン印刷法により固体電解質層上に形成されること、にある。
- (d) 本発明においては、酸化物の成膜プロセスである金属有機化合物の熱分解法が応用されている。例えば、CeYSZの合成に熱分解法という成膜プロセスを応用しているので、Ni粒子、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムなどの金属酸化物の粒子の表面上にCeYSZの膜または微粒子が均一に析出した構造の燃料極が得られる。従って、金属および金属酸化物粒子が凝集することなく、均一に分散する。

上記の各態様を有する本発明には、次のような効果がある。

- (1) NiとYSZとのサーメットからなる燃料極に酸化セリウム(CeO_2)を添加するため、 YSZCeO_2 の原料に金属有機化合物を用いNiとのスラリー中で加水分解、重縮合反応を行うことにより、 CeO_2 はYSZ中に固溶され、CeYSZ中に電子導電性が発現し、電極反応が、固体電解質層とNi粒子と気相との三相線近傍だけに限らず、固体電解質層と CeO_2 をドーブしたYSZ

(CeYSZ) と気相との三相界面でも起こるため、電極反応の場が大幅に広がる。また、上述した方法で電極を製造することにより、CeO₂ をドーピングしたYSZの微粒子がNi粒子の周囲に均一に分散し、このため電極反応の場が更に広がる。

(2) 電極－固体電解質層間の接触抵抗の低減

本発明によると、Ni粒子またはNiO粒子の表面上および中心となる固体電解質層表面上に電子導電性を付与された電解質の膜または微粒子が均一に析出した構造の燃料極が得られるため、Ni粒子またはNiO粒子が凝集することなく、均一に分散している。また、CeYSZの合成に熱分解法という成膜プロセスを応用しているために、界面付近においては中心となる固体電解質層と燃料極中の電子導電性を付与された電解質との結合が非常に強く、一体化した構造となる。そのため、中心となる固体電解質層の表面から燃料極の電子導電性を付与された電解質が成長した構造となり、電極反応の場が増大する。以上のことから、接触抵抗の小さな電極となる。

(3) 分極の低減

上記(2)で述べたように、サーメット中にNi粒子またはNiO粒子が均一に分散されており、界面ではサーメット中の電子導電性を付与された電解質粒子と固体電解質層が強く結合しているため、電極反応が増加した構造となっている。つまり電極反応が起こり易い理想的な電極構造が得られるため、燃料極による分極が極めて小さい。

(4) 中心となる固体電解質層と電極との付着強度の向上

上記(2)で述べたように、中心となる固体電解質層と燃料極の電解質層とが強く結合するため、電極と固体電解質層との付着強度が非常に強く、かつNi粒子が均一に分散しており、その周囲を電解質の膜あるいは他の微粒子が覆ってい

るため、Ni粒子同士の凝集がなく、電極が剥離しにくい。その結果、長寿命な電極となる。

また、本発明によればジルコニウム (Zr) の金属有機化合物溶液にイットリウム (Y) の金属有機化合物溶液と遷移金属 (M) の金属有機化合物溶液とを加えて Zr、Y、M 混合溶液を作り、これに NiO 粉体と 2 価または 3 価の金属の酸化物、例えばイットリウム (Y) 及びランタノイド (La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb 等) の酸化物、の 1 つまたは 2 つ以上の組み合わせが固溶された酸化セリウム粉体 (例えば SDC 粉体) とを混合してスラリーとし、このスラリー中で前記 Zr、Y、M 混合塩の加水分解、縮重合、熱分解、アニール、還元処理を順に行うことにより、遷移金属 (M) が固溶したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 粒子と、ニッケル (Ni) 粒子と、イットリウム (Y) 及びランタノイド (La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb 等) の酸化物の 1 つまたは 2 つ以上の組み合わせが固溶された酸化セリウム粒子とからなるサーメットを得るように構成したので、次のような極めて優れた効果を有する。

(5) 電極反応の場をより更に増大させることができる。

(6) 作動温度が高い場合も低い場合も、良好な電極性能を有する電極を得ることができるため、セル内の温度分布による性能の低下を生じない固体電解質燃料電池の製造が可能となる。

(7) 2 価または 3 価の金属の酸化物を固溶した CeO_2 粒子と CeYSZ 微粒子とが Ni 粒子同士の凝集を阻止するため、劣化し難く、耐久性の高い燃料極を得ることができる。

本発明の前記並びに他の目的、態様、そして利点は、本発明の原理に合致する好適な具体例が実施例として示されている以下の記述及び添付の図面に関連して説明されることにより、当該技術の熟達者にとって明らかになるであろう。

図面の簡単な説明：

図 1 は従来一般的な固体電解質型燃料電池の回路構成を、単セルの断面図と共に概略的に示す図である。

図 2 は従来の燃料極の概略構造とその電極反応を説明する図、

図 3 は本発明の燃料極の実施例の概略構造とその電極反応を説明する図、

図 4 は本発明の燃料極の他の実施例の概略構造を説明する図、

図 5 は本発明による燃料極の製造方法を説明する図、

図 6 は本発明の実施例と比較例とにおける製造条件および評価条件を示す一覧表、

図 7 は本発明の実施例 1、4、7 と比較例 1、4、7 とのそれぞれによる燃料極について実験したセル電圧の時間変化を示す図、

図 8 は本発明の実施例 2、5、8 と比較例 2、5、8 とのそれぞれによる燃料極について実験したセル電圧の時間変化を示す図、

図 9 は本発明の実施例 3、6、9 と比較例 3、6、9 とのそれぞれによる燃料極について実験したセル電圧の時間変化を示す図、

図 10 は本発明の実施例 1、4 及び比較例 1 と同じ条件で製造した燃料極を使用した単セルの 1000℃における電流－電圧特性を比較した図、そして

図 11 は本発明の実施例 2、5 及び比較例 2 と同じ条件で製造した燃料極を使用した単セルの 900℃における電流－電圧特性を比較した図である。

発明を実施するための最良の形態：

以下、本発明の幾つかの好ましい実施例を添付図面を参照しながら説明する。

まず、図 5 は本発明の第 1 の実施形態による燃料極の製造方法を説明する図である。

本発明の第 1 の実施形態によれば、金属有機化合物の一種であるジルコニウム (Zr) のオクチル酸塩を作り、これにイットリウム (Y) のオクチル酸塩とセリウム (Ce) のオクチル酸塩とを加えて Zr-Y-Ce 塩混合溶液を作り、こ

れにNiO粉体を混合してスラリーとする。このスラリーに加水分解、縮重合、熱分解、焼成（アニーリング）、還元各処理を順次施すことによりNiOとCeO₂-Y₂O₃-ZrO₂（CeYSZ）との混合体（サーメット）を得る。

更に、本発明の第2の実施形態として、上記の各材料に加えて、2価または3価の金属の酸化物、例えばサマリウム（Sm₂O₃）、を固溶（ドーピング）したCeO₂粉体を混合することもある。なお、サマリウムを固溶した粉体をSDC粉体という。この第2の実施形態に関しては、図4を参照しながら後述する。

また、本発明においては、燃料電池を構成するセルの中心となる固体電解質板を形成する固体電解質として酸化ジルコニウム（ZrO₂）などの4価の金属酸化物に数パーセントから数十パーセントの酸化イットリウム（Y₂O₃）、酸化カルシウム（CaO）などの2価または3価の金属酸化物を固溶させることによって酸素イオン導電性を持たせたものを用いることができる。

金属有機化合物としては、比較的安定なナフテン酸塩、オクチル酸塩などの脂肪酸塩、またはアセチルアセトネート錯体を用いることができる。有機系溶剤としては、トルエン、アセチルアセトンのような使用する金属化合物を均一に溶解可能な溶剤またはそれらの混合溶剤を用いる。なお、遷移金属として、セリウムの代わりに、プラセオジウム（Pr）、チタン（Ti）を用いてもよい。

なお、上記したように製造されるサーメット中のNiのサーメット全体に対する体積比は0.4～0.98の範囲に入るように製造する。

以上説明したように、本発明の第1実施例においては、NiとYSZのサーメットからなる燃料極中のYSZにCeO₂を固溶した。YSZ-CeO₂の原料に金属有機化合物を用いNiとスラリー中で加水分解、重縮合反応を行う。CeO₂はYSZ中に固溶され、YSZに電子導電性を与える。

図3は本発明の第1の実施形態としての燃料極の概略構造と、その電極反応を説明するための図である。なお、図3において、CeYSZ粒子12は実際は微

細粒であるが、分かり易くするため拡大して描かれている。

上記第1の実施形態においては、YSZ中にCeO₂が固溶されているので、CeYSZ粒子12中に電子導電性が発現される。従って、電極反応は、固体電解質層1とNi粒子10と気相との三相線近傍だけに限らず、図3に示されるように、固体電解質層1とCeO₂が固溶されたYSZ (CeYSZ) 粒子12と気相との三相界面でも起こるため、従来の燃料極に比較して電極反応の場が大幅に広がる。その上、金属有機化合物を原料とし、上記図3の方法で電極を製造することにより、CeO₂を固溶したYSZの微粒子12が燃料極中に分散されるので、電極反応の場が更に広がる。

本発明では、遷移金属を固溶したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 中の遷移金属の濃度を1mol%から30mol%の範囲としている。遷移金属濃度が1mol%未満では、YSZ中の電子導電率の向上への寄与が小さくて効果が表れず、30mol%以上の濃度では、YSZ中のイオン導電率を阻止し、電極性能を低下させてしまうためである。

また、本発明では、燃料極中の遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニアの体積分率は、1%以下では効果が表れず、50%以上ではサーメットの導電率を低下させてしまうため、1%から50%の範囲としている。

また、燃料極中のNi濃度は、体積分立で20%～95%の範囲としている。20%以下では燃料極中でNiのバスがなく、燃料極自体の抵抗が増大し、95%以上ではNiの凝集が激しくなり、燃料極が劣化し易くなるからである。

更に、本発明では、加水分解を空気中の水分を利用して行っている。積極的に水を加えても良いが、空気中の水分を利用して序々に加水分解を行うことで、次のステップである重縮合反応の重合度の制御が容易となるからである。

次に、本発明の第2の実施形態を図4を参照して説明する。

図4は本発明の第2の実施形態による燃料極の概略構造を説明する図である。

図4から明らかなように、この第2の実施形態によれば、固体電解質層1の片面に、例えばサマリウム (Sm_2O_3) が固溶された CeO_2 粒子 (SDC粒子) 11 と Ni 粒子 10 とが均一に分散され、これらの粒子の間に CeO_2 が固溶された YSZ (CeYSZ) の微粒子 12 または電解質膜が均一に析出されたサーメットから成る燃料極が形成される。このため、SDC粒子 11 と CeYSZ 微粒子 12 とが Ni 粒子 10 同士の凝集を阻止する構造になっている。

図4に示す燃料極の製造方法は次のようである。

ジルコニウム (Zr) の金属有機化合物溶液にイットリウム (Y) の金属有機化合物溶液と遷移金属 (今、これを仮に M とする) の金属有機化合物溶液とを加えて Zr 、 Y 、 M 混合溶液を作り、これに NiO 粉末と2価または3価の金属元素の酸化物を固溶した酸化セリウム粉末を混合してスラリーとし、このスラリー中で前記 Zr 、 Y 、 M 混合塩の加水分解、縮重合、熱分解、アニール、還元処理を順に行うことにより、遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 粒子と、ニッケル (Ni) 粒子と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子とからなるサーメットを得る。

この第2の実施形態においも、前述の第1の形態と同様な理由から、遷移金属を固溶したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 中の遷移金属濃度を 1 mol % から 30 mol % の範囲とし、燃料極中の遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニアの体積分率を 1 % から 50 % の範囲としている。また、加水分解を空気中の水分を利用して行っている点、燃料極中の Ni 濃度が 20 % ~ 95 % である点も第1の実施形態と同じである。

なお、第2の実施形態においては、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムは、サーメット中における粒子の体積分率が、1 % 未満では酸化セリウム粉末を加える効果がなく、70 % 以上では Ni 粒子の体積分率が小さく成り過ぎて燃料極としての性能が低下するため、1 % から 70 % の範囲としている。

また、第2の実施形態における2価または3価の金属元素の酸化物は BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Sm_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 のうちの一つ又は複数の組み合わせである。これらの金属酸化物は酸化セリウムの導電率を向上させる働きがある。

また、本発明は前記サーメットが、 Ni 粒子表面と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子表面を、遷移金属を固溶したイットリア安定化ジルコニアが薄膜状または微粒子状に覆っている構造を有する。薄膜状に覆うことで、 Ni 粒子の凝集を抑えることができ、微粒子状に覆うことで、 Ni 粒子の凝集を抑える効果と、電極反応場をさらに有効に増大させる効果がある。

続いて、本発明の実施例について比較例と共に説明する。

まず、以下の各実施例ならびに各比較例に共通する点として、燃料極の製造条件としては、平均粒径が $0.9\mu\text{m}$ の NiO の粉末と平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ のSDC（SDCとは Sm_2O_3 を固溶した CeO_2 のことを言う。その組成式は $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ である。）粉末とセリウム（ Ce ）のオクチル酸塩とジルコニウムのオクチル酸塩のトルエン、アセチルアセトン溶液（熱分解後の組成が $(\text{CeO}_2)_{0.1}\{(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}\}_{0.9}$ となるように調整したもの）とを熱分解後の重量比が $\text{NiO}:\text{SDC}:(\text{CeO}_2)_{0.1}\{(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}\}_{0.9}=0.81:0.09:0.1$ となるように混合し、適当な粘度となるまで加水分解、縮重合した後、固体電解質板上にスクリーン印刷し、次いで 400°C で熱分解、 1450°C で後焼成（アニーリング）を行い、その後、還元雰囲気 1000°C で還元処理したこと、一方、評価条件（燃料電池としての試用実験条件）としては、酸化剤に空気をを用い、また燃料電池の取り出し電流を $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ としたこと、の各点である。

実施例1：

(1) その他の製造条件

サーメット中のNi濃度 90 wt%

サーメット中のYSZ濃度 10 wt%

YSZ中へのCe固溶量 10 mol%

SDC粉体添加量 0 wt%

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 1000℃

実施例 2 :

(1) その他の製造条件

実施例 1 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 900℃

実施例 3 :

(1) その他の製造条件

実施例 1 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素+H₂O (21.5%)

作動温度 1000℃

実施例 4 :

(1) その他の製造条件

サーメット中のNi濃度 81 wt%

サーメット中のYSZ濃度 10 wt%

YSZ中へのCe固溶量 10 mol% (CeYSZの原料: 金属有機化合物)

) (粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下)

SDC 粉体添加量 9 wt % (SDC の原料 : SDC 粉体 (粒径数 μm))

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 1000°C

実施例 5 :

(1) その他の製造条件

実施例 4 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 900°C

実施例 6 :

(1) その他の製造条件

実施例 4 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素 + H_2O (2 (1) 5%)

作動温度 1000°C

(実施例 7)

(1) その他の製造条件

サーメット中の Ni 濃度 60 wt %

サーメット中の YSZ 濃度 10 wt %

YSZ 中への Ce 固溶量 10 mol % (CeYSZ の原料 : 金属有機化合物)

) (粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下)

SDC 粉体添加量 10 wt % (SDC の原料 : SDC 粉体 (粒径数 μm))

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 1000℃

実施例 8 :

(1) その他の製造条件

実施例 7 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 900℃

実施例 9 :

(1) その他の製造条件

実施例 7 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素+H₂O (2 (1) 5%)

作動温度 1000℃

比較例 1 :

(1) その他の製造条件

サーメット中のNi濃度 90wt%

サーメット中のYSZ濃度 10wt%

YSZ中へのCe固溶量 0mol%

SDC粉体添加量 0wt%

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 1000℃

比較例 2 :

(1) その他の製造条件

比較例 1 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 900℃

比較例 3 :

(1) その他の製造条件

比較例 1 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素 + H₂O (2 (1) 5%)

作動温度 1000℃

比較例 4 :

(1) その他の製造条件

サーメット中の Ni 濃度 81 wt%

サーメット中の YSZ 濃度 19 wt%

YSZ 中への Ce 固溶量 0 mol%

SDC 粉体添加量 0 wt%

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 1000℃

比較例 5 :

(1) その他の製造条件

比較例 1 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 900℃

比較例 6 :

(1) その他の製造条件

比較例 1 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素 + H_2O (2 (1) 5%)

作動温度 1000℃

比較例 7 :

(1) その他の製造条件

サーメット中の Ni 濃度 60 wt%

サーメット中の YSZ 濃度 40 wt%

YSZ 中への Ce 固溶量 0 mol%

SDC 粉体添加量 0 wt%

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 1000℃

比較例 8 :

(1) その他の製造条件

比較例 7 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 900℃

比較例 9 :

(1) その他の製造条件

比較例 1 と同じ

(2) その他の評価条件

燃料 水素

作動温度 900℃

図6は上述の本発明の実施例および従来の比較例の製造条件および評価条件を示す一覧表である。

なお、実施例1～9は本発明の燃料極であり、比較例1～9は従来例である。

上述の本発明の実施例および従来の比較例による燃料極について実験したセル電圧の時間変化を図7、図8、図9に示す。これらの図において、縦軸はセル電圧（V）を、横軸は作動時間を示す。

図7は本発明の実施例1、4、7と従来の比較例1、4、7による燃料極について実験した図である。

図8は本発明の実施例2、5、8と従来の比較例2、5、8による燃料極について実験した図である。

図9は本発明の実施例3、6、9と従来の比較例3、6、9による燃料極について実験した図である。

図7より次のことが分かる。燃料に水素を用いた場合、1000℃において初期性能、耐久性共に本発明の各実施例は従来の各比較例より優れているが、これは電極反応の場が多いことと、Ni粒子の凝集を防いでいるためである。

図8より次のことが分かる。900℃に温度を下げても、初期性能、耐久性共に本発明の各実施例は従来の各比較例より優れている。また、温度を下げることによる電圧低下も比較例2、5、8より小さい。これは本発明の燃料極が低温で多くの電極反応場を持っていることを示している。特にSDC粉末を添加した電極の性能が900℃において高いことがわかる。

図9からは、燃料に水素と水蒸気の混合ガスを用いた場合でも、初期性能、耐久性共に本発明の各実施例は従来の各比較例より優れていることが分かる。

図10は本発明の実施例1、4および比較例1と同じ製造法で製造した燃料極

を使用した単セルの1000℃における電流－電圧特性を比較した図である。

図10から本発明による燃料極を有する単セルは電流を増加させた時の電圧降下が小さく、内部抵抗の小さなセルであることがわかる。

図11は本発明の実施例2、5および比較例2と同じ製造法で製造した燃料極を使用した単セルの900℃における電流－電圧特性を比較した図である。

図11から本発明による燃料極を有する単セルは900℃においても、内部抵抗の小さなセルであることがわかる。

なお、上記説明において燃料極及びその製造方法として開示したが、本発明は酸素センサ及びその製造方法にも当てはまるものである。

請 求 の 範 囲

1. 各々の単電池が固体電解質層と、該固体電解質層の片面に設けられた燃料極と、その反対面に設けられた空気極とから成り、互いに隣接する単電池同士が電氣的に接続された複数個の単電池と、各々の単電池の燃料極には燃料ガスを、また空気極には酸化剤ガスをそれぞれ分配するための複数個のセパレータとを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法であって、ジルコニウム (Zr) の金属有機化合物溶液にイットリウム (Y) の金属有機化合物溶液と遷移金属の金属有機化合物溶液とを加えて Zr-Y-遷移金属の有機化合物混合溶液を作る工程と、該有機化合物混合溶液に NiO 粉末を混合してスラリーとする工程と、このスラリーに加水分解、縮重合、熱分解、アニール、還元処理を順次施すことにより前記遷移金属を固溶し、燃料極作動雰囲気電子導電性を有するイットリア安定化ジルコニア (YSZ) とニッケル (Ni) とから成るサーメットを得る工程とを含むことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。
2. 前記遷移金属がセリウム (Ce) であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。
3. 前記遷移金属がチタン (Ti) 又はプラセオジウム (Pr) であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。
4. 前記金属有機化合物が金属脂肪酸塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。
5. 前記金属有機化合物が金属アセチルアセトネート錯体であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。
6. 前記金属脂肪酸塩が金属オクチル酸塩であることを特徴とする請求項 4 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

7. 前記燃料極がスクリーン印刷法により固体電解質上に形成されることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。
8. 前記サーメット中のNiの濃度が、その体積分率で20%から95%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。
9. 前記遷移金属を固溶したYSZ中の遷移金属の濃度が1mol%から30mol%の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。
10. 前記サーメット中の遷移金属を固溶したYSZ濃度が、体積分率で1%から50%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。
11. 前記加水分解が空気中の水分を利用して行われることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。
12. 各々の単電池が固体電解質層と、該固体電解質層の片面に設けられた燃料極と、その反対面に設けられた空気極とから成り、互いに隣接する単電池同士が電氣的に接続された複数個の単電池と、各々の単電池の燃料極には燃料ガスを、また空気極には酸化剤ガスをそれぞれ分配するための複数個のセパレータとを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法であって、ジルコニウム(Zr)の金属有機化合物溶液にイットリウム(Y)の金属有機化合物溶液と遷移金属の金属有機化合物溶液とを加えてZr-Y-遷移金属の有機化合物混合溶液を作る工程と、該有機化合物混合溶液にNiO粉末と2価または3価の金属の酸化物を固溶した酸化セリウム粉末を混合してスラリーとする工程と、このスラリーに加水分解、縮重合、熱分解、アニール、還元処理を順次施すことにより遷移金属を固溶したイットリア安定化ジルコニア(YSZ)と、ニッケル(Ni)と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムとからなるサーメッ

トを得る工程とを含むことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

13. 前記遷移金属がセリウム (Ce) であることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

14. 前記遷移金属がチタン (Ti) 又はプラセオジウム (Pr) であることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

15. 前記金属有機化合物が金属脂肪酸塩であることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

16. 前記金属有機化合物が金属アセチルアセトネート錯体であることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

17. 前記金属脂肪酸塩が金属オクチル酸塩であることを特徴とする請求項15に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

18. 前記燃料極がスクリーン印刷法により固体電解質上に形成されることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

19. 前記サーメット中の2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムの体積分率が1%から70%の範囲にあることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

20. 前記サーメット中のNiの濃度が、その体積分率で20%から95%の範囲にあることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

21. 前記遷移金属を固溶したYSZ中の遷移金属の濃度が1mol%から30mol%の範囲であることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

22. 前記サーメット中の遷移金属を固溶したYSZ濃度が、体積分率で1%から50%の範囲にあることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電

池の燃料極の製造方法。

23. 前記2価または3価の金属の酸化物がBeO、MgO、CaO、SrO、BaO、Sm₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Sc₂O₃、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Eu₂O₃、Yb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃からなるグループの中から選択される一つ又は複数の組み合わせであることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

24. 前記サーメットが、Ni粒子表面と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子表面とを、前記遷移金属を固溶したYSZが薄膜状または微粒子状に覆っている構造を有することを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

25. 前記加水分解が空気中の水分を利用して行われることを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

26. 前記サーメットの原料として、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粉体と、Ni粉体と、Ce、Y、Zrの金属オクチル酸塩溶液とを用い、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子とNi粒子との間に遷移金属を固溶したYSZ微粒子を均一に分散させた構造にしたことを特徴とする請求項12に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

27. 前記Ni平均粒径が1μm以上、前記2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムの平均粒径が1μm以上、前記遷移金属を固溶したYSZ粒子の平均粒径が1μm以下であることを特徴とする請求項26に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の製造方法。

28. 遷移金属を固溶し、燃料極作動雰囲気において電子導電性を有するイットリア安定化ジルコニア(YSZ)とニッケル(Ni)とのサーメットから成ることを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極。

29. 前記サーメットが、Ni粒子と遷移金属を固溶したYSZ粒子とを均一に

分散させた構造を有することを特徴とする請求項28に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極。

30. 遷移金属を固溶し、燃料極作動雰囲気において電子導電性を有するイットリア安定化ジルコニア (YSZ) と、ニッケル (Ni) と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムのサーメットから成ることを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極。

31. 前記サーメットは、その内部にそれぞれ均一に分散されたNi粒子表面と2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子表面とが、遷移金属を固溶したYSZ薄膜または微粒子によって覆われている構造を有することを特徴とする請求項30に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極。

32. 前記サーメットの原料として、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粉体と、Ni粉体と、Ce、Y、Zrの金属オクチル酸塩溶液とを用い、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子とNi粒子との間に遷移金属を固溶したYSZ微粒子を均一に分散させた構造にしたことを特徴とする請求項30に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極。

33. 前記Ni粒子の平均粒径が1 μ m以上、前記2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子の平均粒径が1 μ m以上、前記遷移金属を固溶したYSZ粒子の平均粒径が1 μ m以下であることを特徴とする請求項32に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極。

1 / 8

FIG. 1

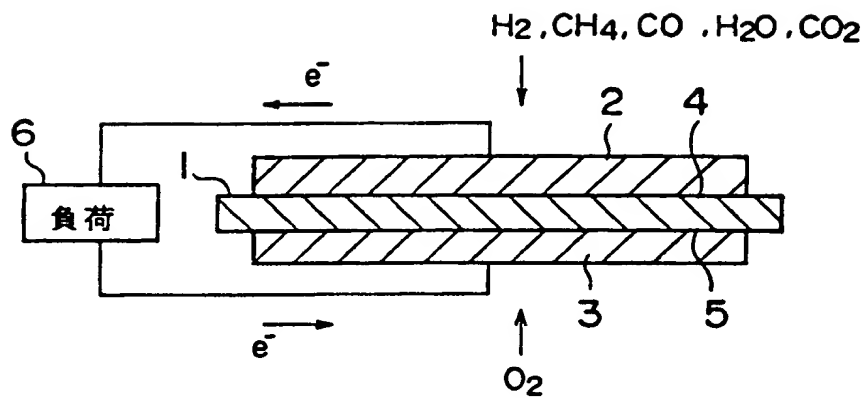
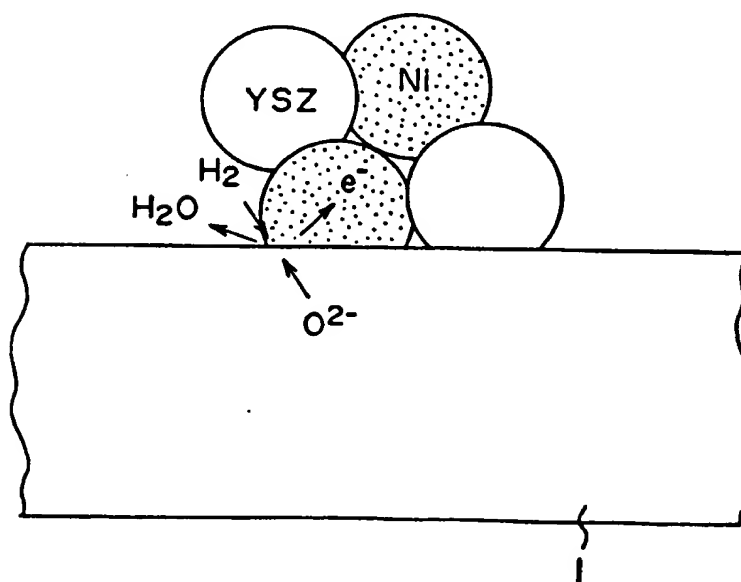


FIG. 2



2 / 8

FIG. 3

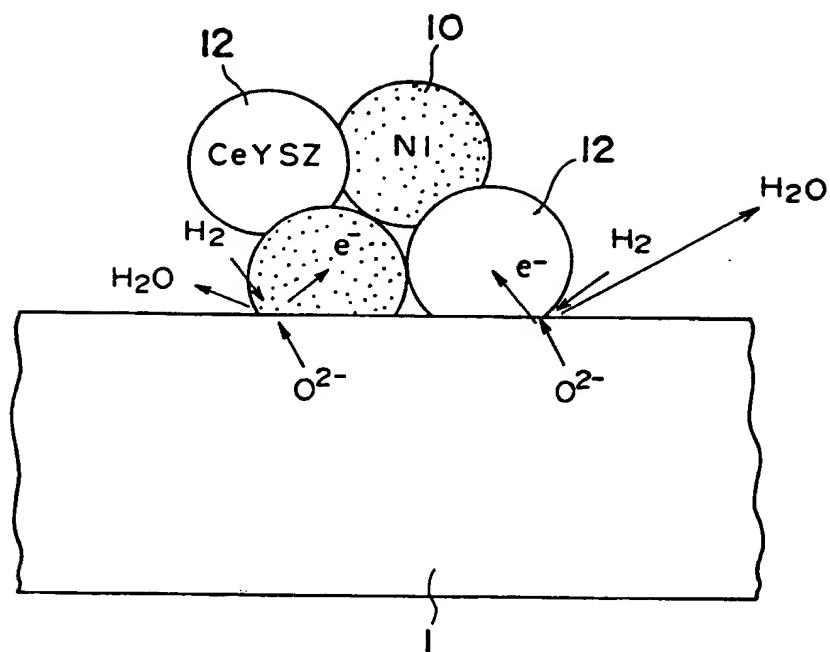
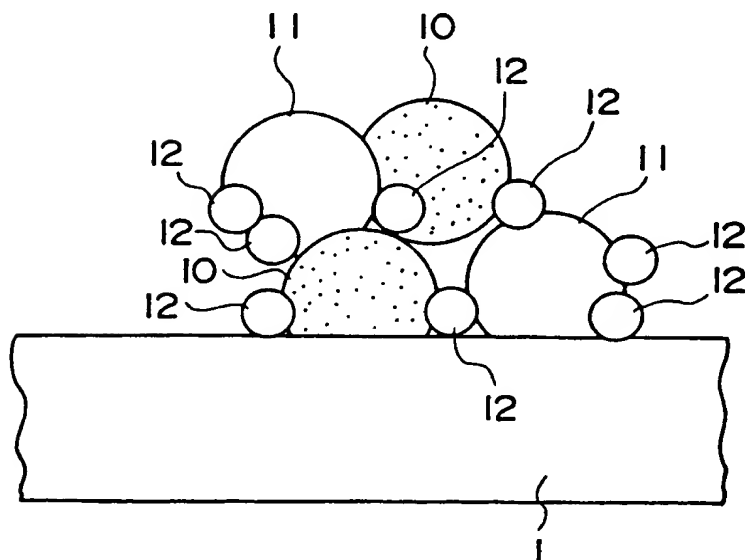


FIG. 4





1

2

3

4

3 / 8

FIG. 5

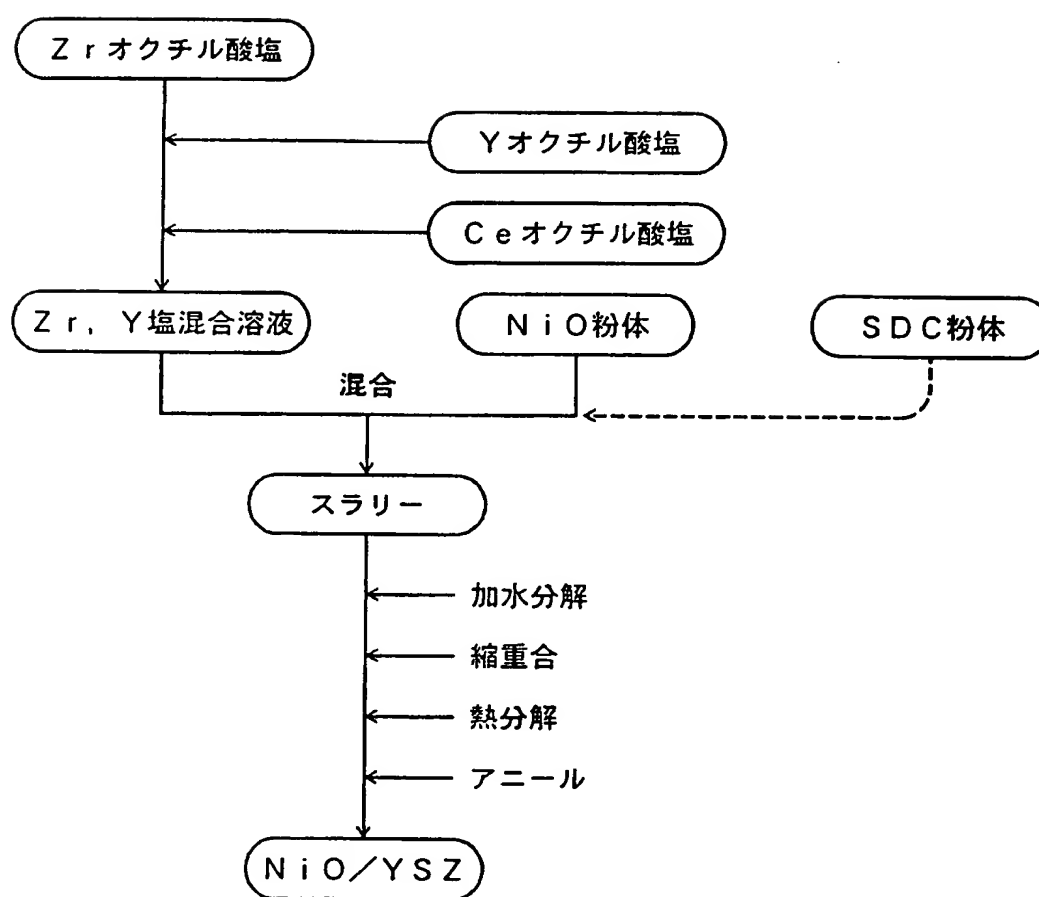




FIG. 6

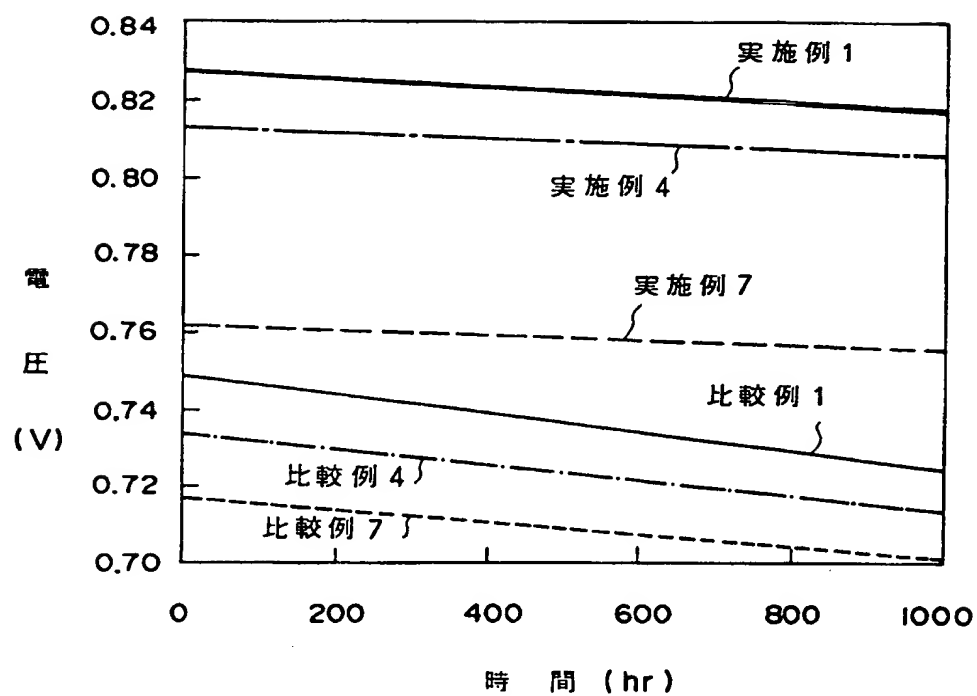
実施例結果

実施例	サームット中の Ni濃度 (重量%)	サームット中の YSZ又は CeYSZ濃度 (重量%)	サームット中の YSZ中の Ce固溶量 (mol%)	燃料極中の SDC濃度 (重量%)	燃料	作動温度 (°C)	最初の1000時間 の劣化率 (%/1000hr)	1000時間後 の電圧 (V)
1	90	10	10	0	水素	1000	1.3	0.817
2	90	10	10	0	水素	900	1.2	0.768
3	90	10	10	0	水素+水蒸気	1000	1.4	0.771
4	81	10	10	9	水素	1000	0.98	0.805
5	81	10	10	9	水素	900	0.94	0.785
6	81	10	10	9	水素+水蒸気	1000	0.99	0.773
7	60	10	10	30	水素	1000	0.88	0.755
8	60	10	10	30	水素	900	0.83	0.725
9	60	10	10	30	水素+水蒸気	1000	0.89	0.713
比較例								
1	90	10	0	0	水素	1000	3.4	0.724
2	90	10	0	0	水素	900	3.2	0.657
3	90	10	0	0	水素+水蒸気	1000	3.3	0.667
4	81	19	0	0	水素	1000	2.9	0.713
5	81	19	0	0	水素	900	2.7	0.645
6	81	19	0	0	水素+水蒸気	1000	2.8	0.656
7	60	40	0	0	水素	1000	2.3	0.701
8	60	40	0	0	水素	900	2.2	0.633
9	60	40	0	0	水素+水蒸気	1000	2.2	0.645



5 / 8

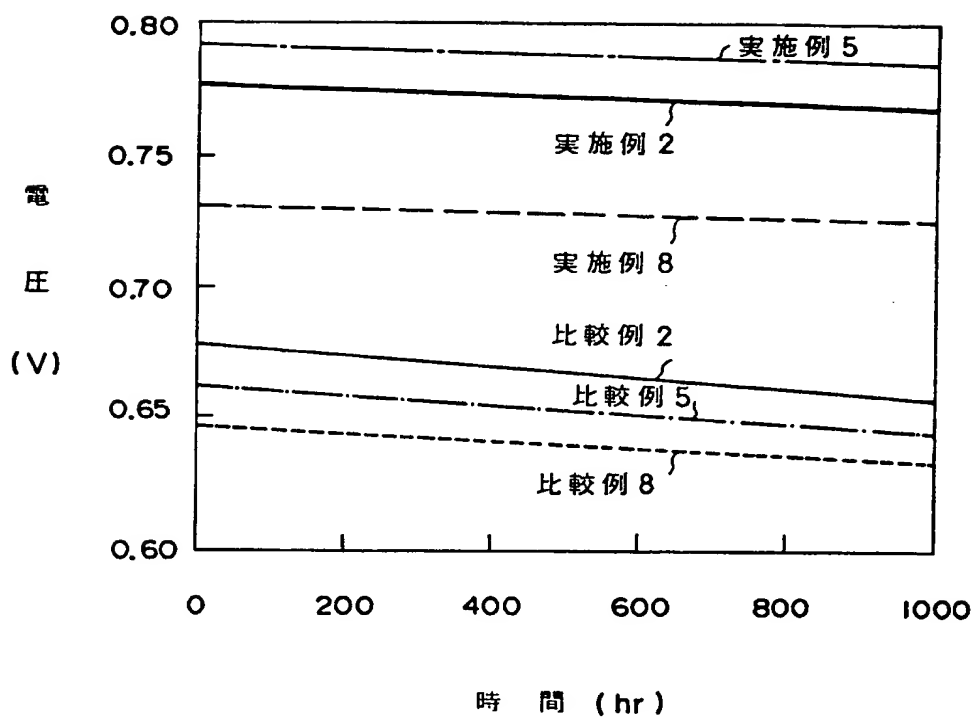
FIG. 7





6 / 8

FIG. 8





1

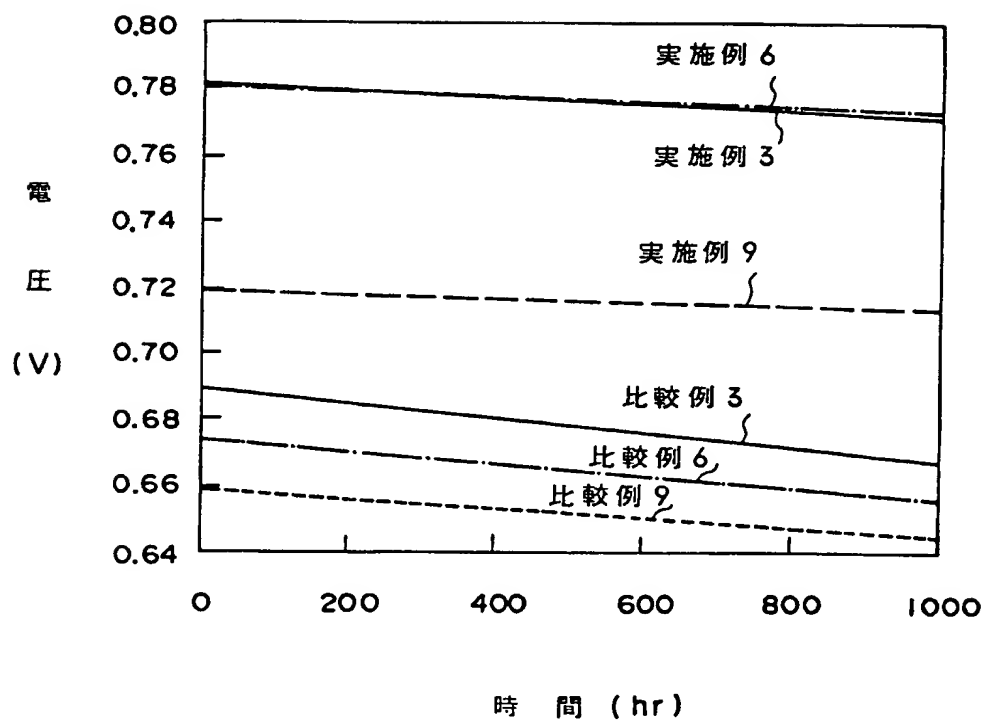
2

3

4

7 / 8

FIG. 9





2

3

4

5

8 / 8

FIG. 10

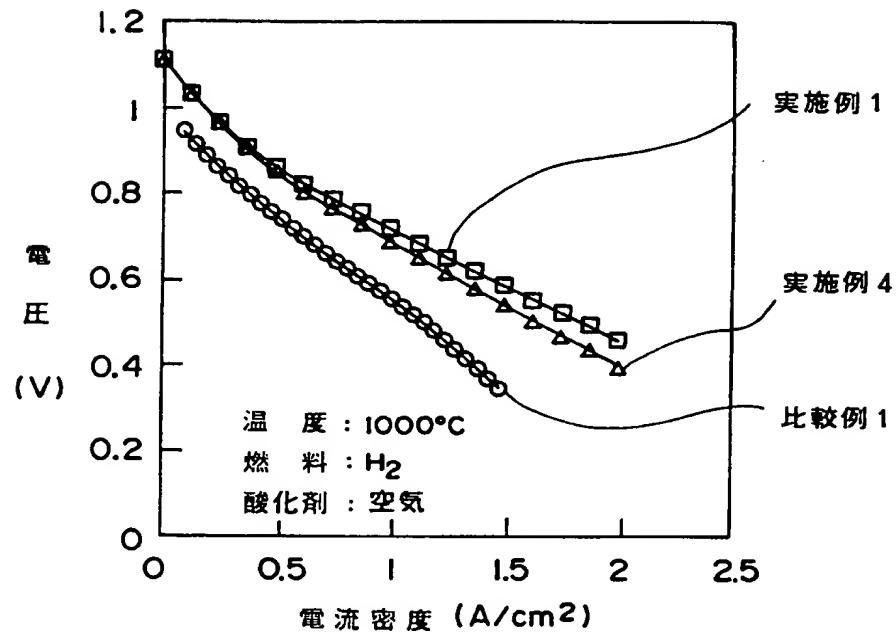
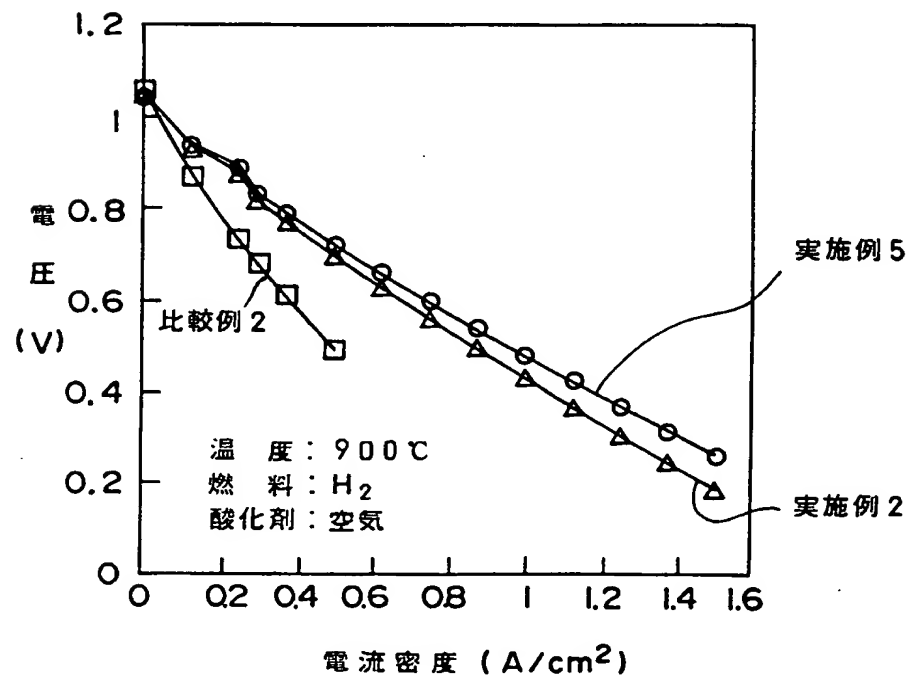


FIG. 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01M4/88, H01M4/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01M4/86-98

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 4-121964, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), April 22, 1992 (22. 04. 92), Claim 2 (Family: none)	28, 29 1 - 2
Y A	JP, 7-326364, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), December 12, 1995 (12. 12. 95), Claims 1, 2 Claims 3, 5 (Family: none)	28, 29 1 - 3
A	JP, 5-266892, A (Zaidan Hojin Fine Ceramic Center), October 15, 1993 (15. 10. 93), Par. Nos. 2, 3 (Family: none)	1, 18
A	JP, 5-174836, A (Tonen Corp.), July 13, 1993 (13. 07. 93), Par. No. 11 (Family: none)	7, 18, 27, 33
A	JP, 8-162120, A (Mitsubishi Heavy Industries,	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 28, 1997 (28. 10. 97)

Date of mailing of the international search report

November 11, 1997 (11. 11. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02656

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Ltd.) , June 21, 1996 (21. 06. 96) , Par. No. 4 (Family: none)	